

УДК 628.31:004.942 (045)

С.В. Бойченко, д.т.н., проф.
О.Г. Кучер, д.т.н., проф.
Л.І. Павлюх, асист.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ НАФТОВМІСНИХ СТИЧНИХ ВОД

Національний авіаційний університет
E-mail: lenyo@ukr.net

Досліджено сорбційні властивості вуглецевих сорбентів на основі рослинної сировини для очищення стічних вод від нафтопродуктів. Вивчено вплив температури на поглинальні властивості сорбентів рослинного походження для підвищення ступеня очищення водних екосистем. Розроблено математичну модель процесу очищення нафтовмісних стічних вод.

Ключові слова: концентрація нафтопродуктів, математичне моделювання, процес очищення, сорбент.

Постановка проблеми

Системне і якісне очищення стічних вод на підприємствах є важливою складовою екологічної безпеки держави.

Найнебезпечнішими речовинами, що містяться у стічних водах та наносять значну шкоду довкіллю, зокрема водним об'єктам, є нафтопродукти.

Існуючі пристрої, методи та технології, що використовуються для очищення забруднених стоків, не завжди задовольняють встановлені вимоги. Наприклад, сумарний вміст нафтопродуктів для рибогосподарських водних об'єктів за вимогами ГОСТ 287482 [1] не має перевищувати 0,05 мг/л.

Удосконалення існуючих та розробка принципово нових водоочисних технологій на сьогодні є важливим науково-прикладним завданням.

Аналіз досліджень і публікацій

Технологічна система очищення нафтовмісних стічних вод підприємств авіапаливо-забезпечення включає різні варіанти її реалізації та технічні засоби очищення стічних вод. До комплексу очисних споруд, як правило, входять споруди механічного очищення. Залежно від необхідного ступеня очищення вони можуть доповнюватися спорудами біологічного або фізико-хімічного очищення.

Із фізико-хімічних методів очищення найефективнішим у випадку видалення нафтопродуктів із багатокомпонентних систем (стічних вод) є сорбційний, що базується на використанні сорбентів [2].

Основна увага в роботі [3] приділена сорбентам на основі рослинної сировини:

- тирса;
- лушпиння соняшнику;
- шкаралупа волоського горіха.

Мета роботи – вивчення сорбційних властивостей сорбційних матеріалів на основі рослинної сировини для очищення води від нафтопродуктів та визначення впливу термообробки цих сорбентів на підвищення ступеня очищення водних систем за допомогою математичного апарату.

Виклад основного матеріалу

Поглинання нафтопродуктів і води рослинними відходами перебігає по-різному.

Гідрофільність таких матеріалів призводить до того, що вода легко сорбується у структурі матеріалів, у той час, коли нафтопродукти утримуються на поверхні поглинача адгезійними силами.

Результати використання необроблених тирси, лушпиння соняшнику та шкаралупи волоського горіха як сорбентів для очищення стічних вод наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Очищення нафтовмісних стічних вод
необробленими тирсою, лушпинням соняшнику
та шкаралупою волоського горіха**

Сорбент	Концентрація стічних вод, мг/л		Ступінь очищення S, %
	до очищення	після очищення	
Тирса	1,880	1,720	8,5
Лушпиння соняшнику		1,516	19,4
Шкаралупа волоського горіха		1,852	1,5

Під час проведення експерименту використано шар сорбенту висотою 13 см.

Важливою характеристикою, що впливає на поглинальні властивості сорбенту, є вуглецевий склад сировини.

Характеристику вихідної рослинної сировини за деякими показниками, що мають безпосередній вплив на поглинальні властивості сорбенту [2; 4; 5], наведено у табл. 2.

Таблиця 2

**Характеристика вихідної сировини
для виготовлення сорбентів**

Показник	Вихідна сировина		
	Тирса	Лушпиння соняшнику	Шкаралупа волоського горіха
Целюлоза + геміцелюлоза, %	70	65	45
Лігнін, %	27	27,8	47,5
Об'єм сорбційних пор за бензолом, см ³ /г	0,06	0,01	0,02

Головними складовими компонентами таких відходів є целюлоза та лігнін, що пов'язані в біополімерні комплекси, котрі мають у необробленому вигляді слабкі сорбційні властивості через фібрилярну будову та незначний вміст у них вільних функціональних груп.

Отже, невисокий ступінь очищення забруднених стоків при використанні необроблених тирси, лушпиння соняшнику та шкаралупи волоського горіха пояснюється нерозвиненою пористою структурою, про що свідчать дані об'ємів сорбційних пор (табл. 2), а також недостатньою кількістю вільних функціональних груп для видалення молекул нафтопродуктів зі складу стічних вод.

Отримані при використанні як сорбентів тирси, лушпиння соняшнику та шкаралупи волоського горіха, оброблених за температур 100 і 200°C, результати наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Ефективність очищення нафтовмісних
стічних вод сорбентами**

Розмір фракції, мм	Час впливу, хв	Температура, °C	Вихід сорбенту В, %	Концентрація після очищення, мг/л	Ступінь очищення S, %
На основі тирси					
1-3	20	100	91,7	1,450	22,9
		200	89,5	0,932	50,4
На основі лушпиння соняшнику					
10	20	100	91,3	1,360	27,7
		200	87,6	0,812	56,8
На основі шкаралупи волоського горіха					
1-10	20	100	97,7	1,624	13,6
		200	92,3	1,548	17,7

Під час проведення експерименту використовували шар сорбентів висотою 13 см, а вхідна концентрація нафтопродуктів становила 1,880 мг/л (табл. 1).

Із табл. 3 видно, що ступінь очищення у процесі термообробки за температури 200 °C є у 2,2 рази вищим, ніж під час 100°C обробки та у шість разів, ніж під час використання необробленої сировини.

Результати табл. 3 показують позитивний вплив термообробки на поглинальну здатність сорбентів, тобто за температури обробки 200°C ступінь очищення є у два рази вищим, ніж під час використання сорбенту, що

пройшов обробку за температури 100°C, та у три рази, ніж при використанні необробленої сировини.

Ступінь очищення під час вивчення обробленої шкаралупи волоського горіха за температури 200°C у 1,3 раз вищий, ніж обробленої за температури 100°C та у 12 разів, ніж при використанні необробленої сировини.

За підвищених температур (100 і 200°C), зростає і площа питомої поверхні сорбентів, що, у свою чергу, позитивно позначається на здатності запропонованих сорбентів поглинати домішки нафтопродуктів зі стічних вод.

Для побудови моделі було експериментально досліджено площі питомих поверхонь сорбентів залежно від температури (табл. 4) та одержано рівняння, що описують ці залежності.

Таблиця 4

Площі питомих поверхонь сорбентів рослинного походження, оброблених за різних температур

Сорбент	Питома поверхня S м ² /г		
	0 °C	100 °C	200 °C
Лушпиння соняшнику	0,27	0,36	0,49
Тирса	0,24	0,30	0,39
Шкаралупа волоського горіха	0,17	0,19	0,22

Залежності мають нелінійний характер і можуть бути описані параболічними рівняннями:

$$S_T = 0,24 + 4,5 \cdot 10^{-4} T + 1,5 \cdot 10^{-6} T^2;$$

$$S_C = 0,27 + 7 \cdot 10^{-4} T + 2 \cdot 10^{-6} T^2;$$

$$S_G = 0,17 + 1,5 \cdot 10^{-4} T + 0,5 \cdot 10^{-6} T^2,$$

де S_T, S_C, S_G – площі питомої поверхні відповідно тирси, лушпиння соняшнику та шкаралупи волоського горіха, м²/г;

T – температура обробки сорбенту, °C.

Графіки цих залежностей від температури показано на рис. 1.

Перша модель, що побудована за результатами таблиць 1–4, встановлює зв'язок між залишковою концентрацією нафтопродуктів у стічних водах після одноразового очищення, температурою обробки та характеристиками сорбентів.

Для її побудови застосовували модифікований алгоритм покрокової регресії, де як опірні функція використовувалися підмножини доданків поліному Колмогорова–Габора:

$$f = b_0 + \sum_{i_1=1}^k b_{i_1} x_{i_1} + \sum_{i_1=1}^k \sum_{i_2=1}^k b_{i_1, i_2} x_{i_1, i_2} + \dots$$

$$\dots + \sum_{i_1=1}^k \sum_{i_2=1}^k \dots \sum_{i_p=1}^k b_{i_1, i_2, \dots, i_p} x_{i_1, i_2, \dots, i_p} + \dots \quad (1)$$

де b_i – коефіцієнти моделі;

k – вимірність моделі;

p – степінь полінома.

Відповідно до алгоритму (1) опірні функції моделі ранжуються за значущістю на основі кореляційного аналізу.

На першому етапі кореляційного аналізу до розгляду береться найважливіша координатна функція, на другому вона доповнюється ще однією зі списку нерозглянутих.

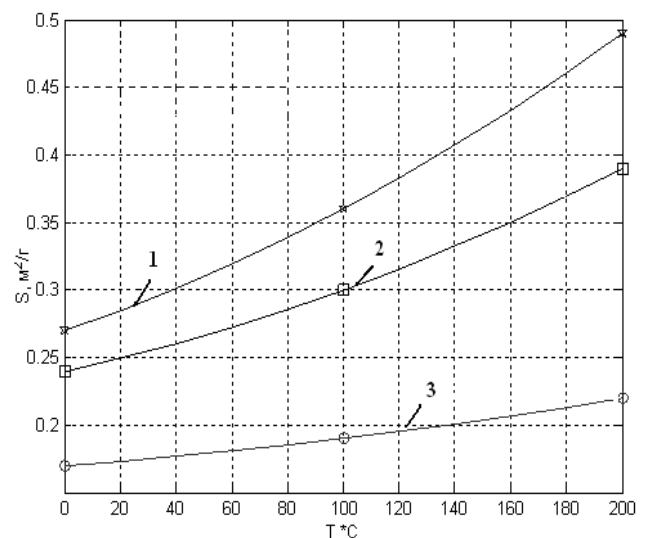


Рис. 1. Залежність площі питомої поверхні від температури обробки сорбентів:

1 – лушпиння соняшнику;

2 – тирса;

3 – шкаралупа волоського горіха

За цим принципом процедура покрокової регресії повторюється стільки разів, скільки необхідно для досягнення заданого критерію, що характеризує точність опису моделлю експериментальних даних:

$$K_1 = b_1 + b_2 T z_i S_i + b_3 S_i + b_4 T z_i + b_5 T S_i + b_6 T + b_7 z_i S_i + b_8 z_i; \quad (2)$$

$$b_1 = 36,057;$$

$$b_2 = -6,2268 \times 10^{-3};$$

$$b_3 = -178,54;$$

$$b_4 = 4,0297 \times 10^{-4};$$

$$b_5 = 0,37020;$$

$$b_6 = -0,028142;$$

$$b_7 = 2,9618;$$

$$b_8 = -0,58937,$$

де S_i – характеристика сорбенту (площа питомої поверхні);

z_i – характеристика сорбенту (процентний вміст целюлози+геміцелюлози).

Рівняння (2) є завадостійкою моделлю оптимальної складності, де доданки розміщені в порядку зменшення їх значущості, так що найбільш значущими будуть перші члени моделі.

При формуванні цієї моделі задана степінь полінома $p = 3$ при вимірності моделі $k = 4$. При цьому коефіцієнт множинної кореляції $R \approx 1$.

Модель описує залишкову концентрацію нафтопродуктів очищених стічних вод, використовуючи шар сорбенту висотою 13 см, при вхідній концентрації нафтопродуктів $K_0 = 1,880$ мг/л одночасно залежно від температури обробки для трьох видів сорбентів (рис. 2):

- тирси;
- лущиння соняшнику;
- шкаралупи волоського горіха.

Найбільш ефективними сорбентами є лущиння соняшнику та тирса, оброблені за температур 200°C (рис. 2).

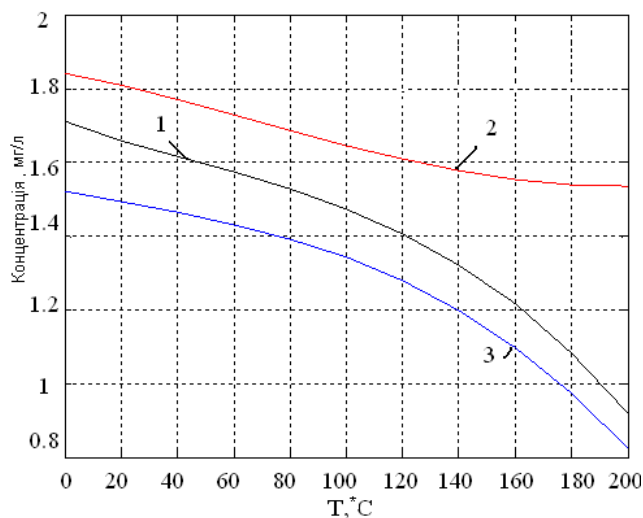


Рис. 2. Залежність концентрації нафтопродуктів у стічних водах від термообробки сорбентів:

- 1 – лущиння соняшнику;
- 2 – тирса;
- 3 – шкаралупа волоського горіха

Аналогічний вигляд має ще одна характеристика ефективності очищення стічних вод – ступінь очищення s_0 , що задається рівнянням

$$s_0 = \frac{K_1}{K_0} 100, \quad (3)$$

Залежності ступеня очищення s_0 від площі питомої поверхні сорбентів, що, у свою чергу, залежить від їх термообробки (рис.1), показано на рис. 3.

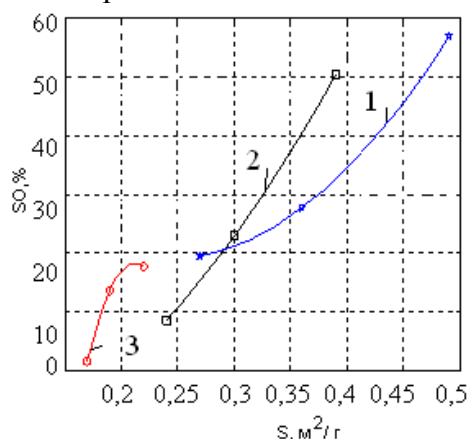


Рис. 3. Залежність ступеня очищення від площі питомої поверхні сорбенту:

- 1 – лущиння соняшнику;
- 2 – тирса;
- 3 – шкаралупа волоського горіха

За температур обробки 200°C ступінь очищення для тирси та лушпиння соняшнику перевищує 50 %, а для шкаралупи волоського горіха менше за 20 %, тому досліджувалися тільки перші два сорбенти.

Із результатів досліджень випливає, що одноразове очищення не дозволяє зменшити концентрацію стічних вод до необхідного рівня – 0,05 мг/л. Тому було проведено серію дослідів зі зниження концентрації нафтопродуктів послідовним очищенням забруднених стоків тирсою та лушпинням соняшнику за різних температур обробки сорбентів. У цих експериментах стічні води пропускали до дев'яти разів через шар сорбенту висотою 13 см.

Результати з концентрації нафтопродуктів у стічних водах при 1, 3, 6, та 9-разовій фільтрації необробленою тирсою ($T = 0^\circ\text{C}$), що рівносильно їх пропусканню через шар сорбенту висотою відповідно 13, 39, 78 та 117 см наведено в табл. 5.

Таблиця 5

**Очищення нафтовмісних стічних вод
зі змінною висотою шару необробленої тирси**

Висота шару, см	Концентрація стічних вод, мг/л		Ступінь очищення s_0 , %
	до очищення	після очищення	
13	1,880	1,720	8,5
39		0,824	56,2
78		0,628	66,6
117		0,436	76,8

Для побудови моделі багаторазового послідовного очищення нафтовмісних стічних вод вказаними сорбентами за результатами експерименту використовувався модифікований алгоритм покрокової регресії на основі поліному Колмогорова–Габора, але виходячи з фізики процесу очищення, де концентрація є величиною додатною і асимптотично наближується до нуля як модель прийнято експоненціальну функцію вказаного полінома.

Серед одержаних завадостійких моделей оптимальної складності слід виділити моделі, що описують залежність концентрації нафтопродуктів від висоти шару сорбентів на основі тирси або лушпиння соняшнику та режимів їх термообробки (рис. 4):

$$K = \exp\left(\frac{b_1 + b_2(T + T_0)v + b_3z_i v + b_4(T + T_0)v^2}{+b_4(T + T_0)v^2}\right), \quad (4)$$

$$b_1 = 0,70074;$$

$$b_2 = -0,018943 ;$$

$$b_3 = 0,043742 ;$$

$$b_4 = 2,5341 \cdot 10^{-3};$$

$$T_0 = 273 ;$$

$$K = \exp\left(\frac{b_1 + b_2S_i^2v + b_3(T + T_0)v^2 + b_4(T + T_0)S_i v}{+b_4(T + T_0)S_i v}\right), \quad (5)$$

$$b_1 = 0,69089;$$

$$b_2 = 5,4487;$$

$$b_3 = 2,1714 \cdot 10^{-3};$$

$$b_4 = -3,5227 \cdot 10^{-2}$$

$$T_0 = 273 ,$$

де v – висота шару сорбенту, м.

Моделі відрізняються характеристиками сорбентів.

Для моделі (4) використовувався процентний вміст целюлози+геміцелюлози z_i , для моделі (5) – площа питомої поверхні S_i .

Відповідно коефіцієнти множинної кореляції становлять: $R = 0,9667$ та $R = 0,9762$.

Ефективність очищення стічних вод можна оцінити за допомогою характеристики ступеня очищення s_0 , що задається співвідношенням (3).

Концентрація нафтопродуктів K задана відповідно рівняннями (4) і (5).

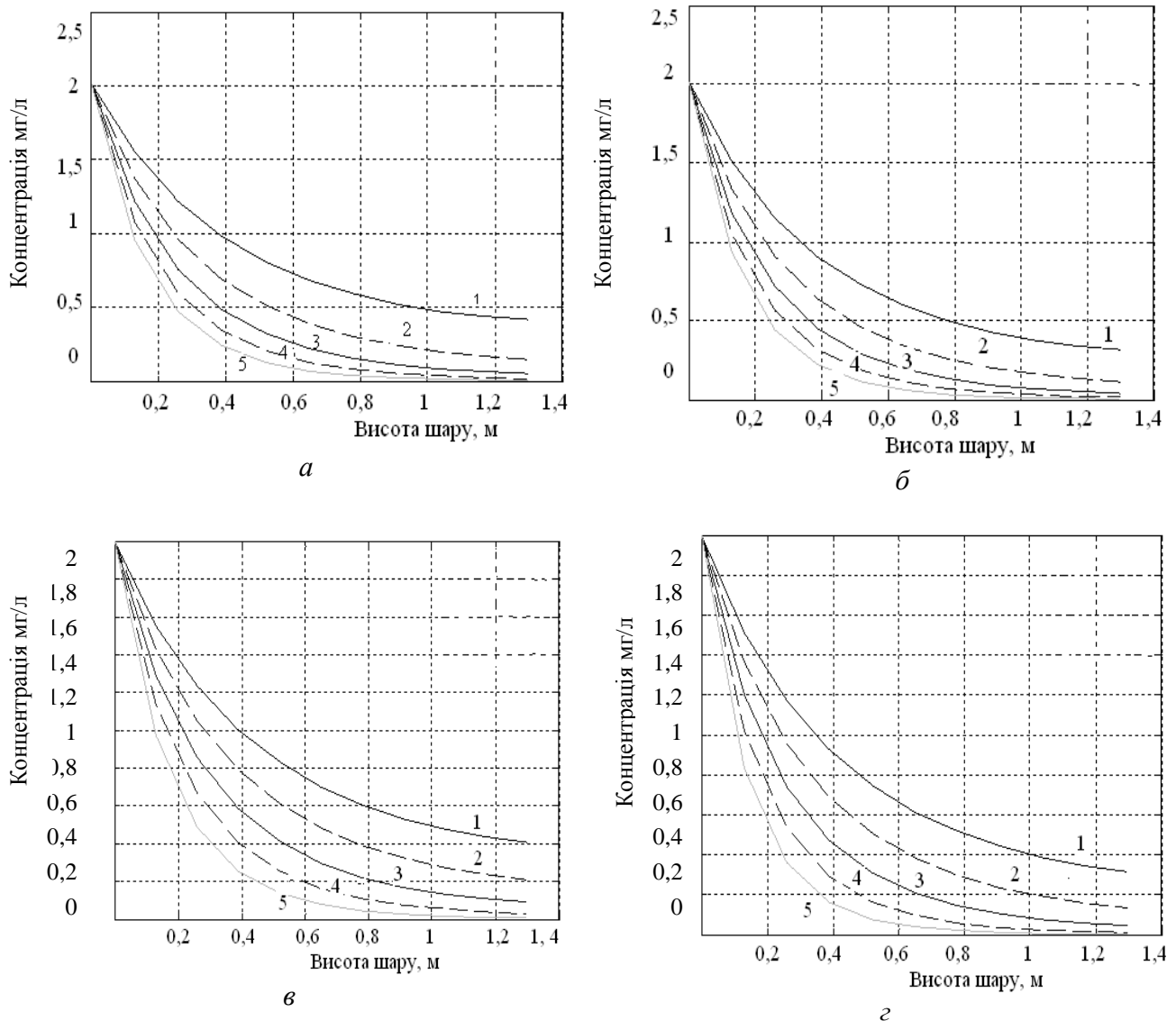


Рис. 4. Залежність концентрації нафтопродуктів у стічних водах від висоти шару та термообробки:

- a, в* – тирса;
- б, г* – лушпиння соняшнику;
- 1 – $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2 – $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3 – $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 4 – $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 5 – $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Модель (5) має кращі апроксимуючі властивості за однакової її структури, у зв'язку з тим, що площа питомої поверхні точніше відтворює поглинальні властивості сорбенту.

Наведені результати свідчать, що зі зменшенням концентрації ступінь очищення стічних вод від нафтопродуктів знижується.

За низьких концентрацій очищення необробленими сорбентами взагалі неефективне.

Аналіз моделей показує, що поглинальні властивості необробленої тирси та лушпиння соняшнику недостатньо для очищення нафтовмісних стічних вод до необхідної концентрації 0,05 мг/л, навіть при дев'ятикратній обробці.

Невисокий ступінь очищення забруднених стоків при використанні необроблених сорбентів пояснюється нерозвиненою пористою структурою, про що свідчать дані об'ємів сорбційних пор. Наприклад, ефективність очищення стічних вод аеропорту становить 0,592 мг/л.

Для підвищення ступеня очищення раціонально використовувати оброблені за високих температур указані сорбенти. При цьому вміст нафтопродуктів у стічних водах можна довести до встановленого рівня.

На основі аналізу можна запропонувати та економічно обґрунтувати технологію очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами, що складалась би з трьох етапів:

- на першому, за високої концентрації нафтопродуктів механічне очищення;
- на другому, за середній концентрації додаткове очищення необробленими рослинними відходами (тирсою або лушпинням соняшнику);
- на третьому, обробленими сорбентами за температур близько 200°C.

Висновки

Після комплексного вивчення нафтопоглинальних властивостей сорбентів рослинного походження було визначено, досліджено та проаналізовано основні параметри, що чинять безпосередній вплив на нафтоємність досліджуваних сорбентів:

- походження сорбенту;
- його пориста структура;
- температурна обробка поверхні;
- ступінь дисперсності сорбенту;
- величина питомої поверхні.

Математичні описи залежностей, поданих у роботі, дають можливість детальніше аналізувати характер процесу очищення нафтовмісних стічних вод та стають важливим кроком для подальшої оптимізації цього процесу. Одержані математичні моделі можна використовувати для економічного обґрунтування технологій очищення стічних вод.

Література

1. *Вода* питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством: ГОСТ 287482. – [Действителен от 1985–01–01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 69 с.
2. *Каменщиков Ф.А.* Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – Москва-Ижевск : НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2005. – 268 с.
3. *Павлюх Л.І.* Аналіз ефективності сорбційних методів очищення нафтовмісних стічних вод / Л.І. Павлюх, О.Л. Матвєєва, О.М. Зубченко // Вісник НАУ. – 2006. – №4 (30). – С. 169–172.
4. *Перспективи* використання лушпиння волоського горіха в якості адсорбенту для очищення води від нафтопродуктів / П.В. Карножицький, М.В. Жиліна, Л.П. Свіренко, О.В. Хандогін // Коммунальное хозяйство городов. – 2010. – №95. – С. 73–76.
5. *Углеродные* сорбенты растительного происхождения для очистки воды от нефти / Д.И. Швец, О.В. Кравченко, Н.М. Опенько, Г.Т. Ситкарев // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – №4. – С. 29–32.

Стаття надійшла до редакції 13.10.2011.